

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-024275

(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl.

B01J 23/34  
B01J 37/16  
C07C231/06  
C07C235/06  
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-200591

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 12.07.1995

(72)Inventor : MIKI KEIKO  
MATSUOKA KAZUYUKI

## (54) MANUFACTURE OF MANGANESE DIOXIDE CATALYST AND PREPATION OF CARBOXYLIC ACID AMIDE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare carboxylic acid amide by a high selection rate by using a manganese dioxide catalyst of a high catalyst activity and hydrating nitrile.

**SOLUTION:** When a permanganate is reduced by a polycarboxylic acid or its derivative under an acidic condition, manganese dioxide is prepared by using a water-soluble polycarboxylic acid or its salt of 0.5-5mol to permanganate of 1mol and treating at the temperature of 5-80°C. A water-soluble aliphatic polycarboxylic acid such as oxalic acid is included in the polycarboxylic acid.

Carboxylic acid amide can be prepared in a high yield and high selection rate by hydrating nitrile under the presence of the manganese dioxide catalyst. An  $\alpha$ -cyanohydrin compound such as, for example, lactonitrile, 2-hydroxy-4-methylthiobutanenitrile and the like are included in nitrile.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-24275

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/34			B 0 1 J 23/34	Z
37/16			37/16	
C 0 7 C 231/06		9547-4H	C 0 7 C 231/06	
235/06		9547-4H	235/06	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-200591

(22) 出願日 平成7年(1995)7月12日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 三木 恵子

兵庫県姫路市飾磨区中島796

(72) 発明者 松岡 一之

奈良県北葛城郡上牧町米山台3-4-16

(74) 代理人 弁理士 飯田 充生 (外1名)

(54) 【発明の名称】 二酸化マンガン触媒の製造方法およびカルボン酸アミドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い触媒活性を有する二酸化マンガン触媒を用いて、ニトリルを水和することにより、高い選択率でカルボン酸アミドを製造する。

【解決手段】 過マンガン酸塩を、酸性条件下、多価カルボン酸又はその誘導体で還元処理する際、過マンガン酸塩1モルに対して水溶性多価カルボン酸又はその塩0.5～5モルを用いて温度5～80℃で処理することにより、二酸化マンガンを得る。多価カルボン酸にはシュウ酸などの水溶性脂肪族多価カルボン酸が含まれる。二酸化マンガン触媒の存在下、ニトリルを水和することにより、カルボン酸アミドを高い収率及び選択率で得ることができる。前記ニトリルには、例えば、ラクトニトリル、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルなどの $\alpha$ -シアンヒドリン化合物などが含まれる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 過マンガン酸塩を多価カルボン酸又はその塩で還元処理し、二酸化マンガンを生成させる方法であって、過マンガン酸塩1モルに対して水溶性多価カルボン酸又はその誘導体0.5～10モルを用いて処理する二酸化マンガ触媒の製造方法。

【請求項2】 酸性条件下で処理する請求項1記載の二酸化マンガ触媒の製造方法。

【請求項3】 多価カルボン酸が水溶性脂肪族多価カルボン酸である請求項1記載の二酸化マンガ触媒の製造方法。

【請求項4】 水溶性脂肪族多価カルボン酸がシュウ酸である請求項1記載の二酸化マンガ触媒の製造方法。

【請求項5】 濃度0.2～8モル/Lの過マンガン酸塩の水溶液と、濃度0.2～8モル/Lの多価カルボン酸又はその誘導体の水溶液とを用いる請求項1記載の二酸化マンガ触媒の製造方法。

【請求項6】 濃度0.2～5モル/Lの過マンガン酸アルカリ金属塩の水溶液と、濃度0.2～5モル/Lの水溶性脂肪族多価カルボン酸又はその塩の水溶液とを、過マンガン酸アルカリ金属塩に対する水溶性脂肪族多価カルボン酸又はその塩のモル比0.5～5で用い、温度5～80℃で反応させる二酸化マンガ触媒の製造方法。

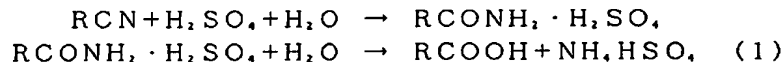
【請求項7】 請求項1～6のいずれかの項に記載の触媒の存在下、ニトリルを水和するカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項8】 ニトリルがシアンヒドリン化合物である請求項7記載のカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項9】 シアンヒドリン化合物が、一般式(1)【化1】



\*



一方、二酸化マンガがニトリル水和反応に対して優れた触媒活性を示すことは、例えば、Bull. Chem. Jpn., 59, 2983～2989 (1986年)、及び Chemistry Letters, 183～186 (1982年)に記載されている。これらの文献には、二酸化マンガの触媒活性が調製法により異なり、電解マンガよりも触媒活性が低いと記載されている。また、特開昭63-57535号公報には、二酸化マンガの調製は一般的に難しく、得られた二酸化マンガの触媒活性がバッチ毎に異なるため、再現性のある触媒活性の二酸化マンガ触媒を調製するには特別の熟練を必要とすることが記載されている。

【0005】二酸化マンガは種々の方法で調製されている。例えば、特開昭55-222号公報には、ツアイ

2

\*【式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基を示し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。但し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は同時に水素原子ではない】で表されるα-シアンヒドリン化合物である請求項8記載のカルボン酸アミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水和反応によりニトリルから対応するカルボン酸アミドを製造する上で有用な二酸化マンガ触媒の製造方法、およびそれを用いたカルボン酸アミドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ニトリルの水和反応により対応するカルボン酸アミドを製造することができる。この水和反応は、例えば、アクリロニトリルからアクリルアミドを製造する方法、シアンヒドリン化合物からヒドロキシカルボン酸アミドを経由して、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸エステル又は不飽和カルボン酸エステルなどを製造する方法に利用できる重要な反応である。

【0003】ニトリルの水和反応を利用してカルボン酸を製造する方法として、硫酸触媒の存在下、ニトリルの水和により生成するカルボン酸アミドを経由してカルボン酸を製造する方法（硫酸法）が知られている。しかし、この硫酸法では、下記式(1)に示されるように、重硫酸アンモニウムが副生するため、その副生物の処理設備を必要とする。そのため、硫酸法では高い作業効率で経済的にカルボン酸を製造するのが困難である。従って、硫酸触媒を用いることなく、ニトリルの水和によるカルボン酸アミドの製造方法を開発することが望まれている。

【0004】

トシュリフト・フュア・アノルガニッシェ・ウント・アルゲマイネ・ケミー (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie), 309, 1～36及び121～150 (1961年)に記載の方法に従い、中性～アルカリ性条件下、20～100℃で7価のマンガンを還元して二酸化マンガを得る方法が記載されている。米国特許第3366639号明細書には、等量の硫酸マンガと過マンガン酸カリウムとを、小過剰の水酸化ナトリウムの存在下、80℃に加熱する方法が開示されている。また、特開昭55-87749号公報には、硝酸マンガの熱分解による二酸化マンガの製造法、特開昭55-98146号公報には、炭酸マンガの熱分解による二酸化マンガの製造法が開示されている。さらに、特開平3-68447号公報には、過マンガン酸塩

と2価のマンガン化合物とを酸性水溶液中、60～150℃で反応させる方法が開示されている。

【0006】しかし、これらの方法でも、ニトリル水和反応に対して高い触媒活性および選択性を有する二酸化マンガン触媒を再現性よく得ることは困難である。また、ニトリル水和反応に対する触媒活性及び反応選択性も工業的観点からすると未だ十分でない。

【0007】さらに、特開平6-269666号公報には、過マンガン酸塩をヒドラジン類又はヒドロキシカルボン酸で還元する方法が開示されている。この文献には、比較例として過マンガン酸塩1モルをシュウ酸0.26モルで還元する方法が記載され、この方法で得られた二酸化マンガンは、ヒドラジン類で還元した二酸化マンガン触媒よりも活性が低い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ニトリル水和反応に対して高い触媒活性を有する二酸化マンガン触媒を再現性よく製造できる方法を提供することにある。本発明の他の目的は、ニトリル水和反応に対して高い触媒活性を有し、高い選択率でカルボン酸アミドを製造できる二酸化マンガン触媒の製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、ニトリルから対応するカルボン酸アミドを高い収率及び選択率で製造できる方法を提供することにある。本発明の別の目的は、硫酸触媒を用いることなく、ニトリルの水和によりカルボン酸アミドを製造できる方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、過マンガン酸塩をシュウ酸などの多価カルボン酸又はその塩で還元する方法に着目して、ニトリル水和用二酸化マンガン触媒の調製方法について鋭意検討した結果、過マンガン酸塩を多価カルボン酸又はその塩により還元処理する際、多価カルボン酸又はその塩を特定の反応条件下で使用すると、ニトリル水和反応において高い触媒活性および選択率を有する二酸化マンガン触媒が再現性よく得られることを見だし、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明の製造方法では、過マンガン酸塩を多価カルボン酸又はその塩で還元処理し、二酸化マンガンを生成させる方法であって、過マンガン酸塩1モルに対して水溶性多価カルボン酸又はその誘導体0.5～10モルを用いて処理することにより、二酸化マンガン触媒を製造する。この方法において、還元処理は、酸性条件下で行うことができる。また、多価カルボン酸にはシュウ酸などの水溶性脂肪族多価カルボン酸などが含まれる。前記過マンガン酸塩は、濃度0.2～8モル/Lの水溶液として、多価カルボン酸又はその誘導体は、濃度0.2～8モル/Lの水溶液として用いることができる。本発明の方法には、例えば、濃度0.2～5モル/Lの過マンガン酸アルカリ金属塩の水溶液と、

濃度0.2～5モル/Lの水溶性脂肪族多価カルボン酸又はその塩の水溶液とを、過マンガン酸アルカリ金属塩に対する水溶性脂肪族多価カルボン酸又はその塩のモル比0.5～5で用い、温度5～80℃で反応させることにより、二酸化マンガン触媒を製造する方法も含まれる。

【0011】前記二酸化マンガン触媒はニトリル水和用触媒として適している。そのため、本発明の製造方法では、前記二酸化マンガン触媒の存在下、ニトリルを水和することにより、カルボン酸アミドを製造する。この方法において、ニトリルはシアンヒドリン化合物であってもよい。なお、本明細書中、「二酸化マンガン触媒」とは、 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、 $\delta$ 型などの結晶構造を問わず、化学量論的に $MnO_2 \sim MnO_{1.7}$ 程度の範囲にある二酸化マンガン触媒を意味する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。前記過マンガン酸塩には、例えば、過マンガン酸リチウム、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸カリウムなどのアルカリ金属塩；過マンガン酸マグネシウム、過マンガン酸カルシウム、過マンガン酸ストロンチウム、過マンガン酸バリウムなどのアルカリ土類金属塩；過マンガン酸アンモニウムなどが含まれる。これらの過マンガン酸塩は水和物であってもよい。これらの過マンガン酸塩は単独で又は2種類以上組み合わせて用いてもよい。

【0013】好ましい過マンガン酸塩には水溶性過マンガン酸塩が含まれる。特に、水溶性過マンガン酸塩であって、しかも生成する二酸化マンガンと還元処理に伴って生成する副生物（金属水酸化物など）とを容易に分離できる水溶性過マンガン酸塩、例えば、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸リチウムなどのアルカリ金属塩などが好ましい。

【0014】本発明では、前記過マンガン酸塩を還元処理するための還元剤として水溶性の多価カルボン酸又はその誘導体を用いる。前記過マンガン酸塩を還元処理するための多価カルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、無水グルタル酸、アジピン酸などの炭素数2～6程度の脂肪族飽和多価カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの脂肪族不飽和多価カルボン酸；シクロヘキサ-1,4-ジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの脂環式多価カルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族多価カルボン酸が挙げられる。これらの多価カルボン酸は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、前記多価カルボン酸のうち水不溶性又は難溶性多価カルボン酸（例えば、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸などの

脂肪族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸や芳香族多価カルボン酸)は、後述する塩として使用することにより水溶性多価カルボン酸塩として使用することができる。

【0015】好ましい多価カルボン酸には、水溶性多価カルボン酸、特に水溶性脂肪族多価カルボン酸が含まれる。水溶性脂肪族多価カルボン酸は不飽和多価カルボン酸(例えば、マレイン酸など)などであってもよいが、水溶性飽和脂肪族多価カルボン酸、(例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸など)を用いる場合が多い。特に好ましい多価カルボン酸にはシュウ酸などの炭素数2~4程度の飽和脂肪族ジカルボン酸が含まれる。

【0016】多価カルボン酸の誘導体には、還元処理工程で多価カルボン酸を生成させる種々の化合物、特に多価カルボン酸の塩や低級アルキルエステルなどが含まれる。前記多価カルボン酸の塩としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などの無機塩基との塩、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリンなどの有機アミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミンなどの有機塩基との塩などが挙げられ、低級アルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステルなどの $C_{1-4}$ アルキルエステル(特に $C_{1-2}$ アルキルエステル)が挙げられる。低級アルキルエステルは、多価カルボン酸のモノアルキルエステルなどのように半エステルであってもよい。これらの多価カルボン酸の誘導体は一種又は二種以上混合して使用でき、遊離の前記多価カルボン酸と併用してもよい。好ましい多価カルボン酸の誘導体には、水溶性の多価カルボン酸誘導体(例えば、多価カルボン酸塩或多価カルボン酸メチルエステルなど)、特に水不溶物を生成させることのない多価カルボン酸塩(例えば、アルカリ金属塩、有機塩基との塩など)が含まれる。

【0017】特に好ましい多価カルボン酸又はその誘導体には、シュウ酸又はその誘導体[例えば、無水シュウ酸、シュウ酸二水和物、アンモニウム塩(例えば、シュウ酸アンモニウム、シュウ酸水素アンモニウムなど)、アルカリ金属塩(例えば、シュウ酸リチウム、シュウ酸水素リチウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸水素カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸水素ナトリウムなど)、有機塩基との塩(例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エタノールアミンなどのアミンとの塩)、水溶性低級アルキルエステル(例えば、シュウ酸ジメチルなど)]が含まれる。シュウ酸又はその誘導体は、シュウ酸又はその水和物、シュウ酸塩として使用する場合が多い。

【0018】過マンガン酸塩と、多価カルボン酸又はそ

の誘導体は、それぞれ、通常、水溶液として使用される。水溶液中の前記成分の濃度は、前記成分が溶解可能な範囲でできるだけ高濃度であるのが好ましい。水溶液中の過マンガン酸塩の濃度および多価カルボン酸又はその誘導体の濃度は、生成する二酸化マンガンの活性、作業性などを損なわない範囲で選択でき、例えば、それぞれ、0.2~8モル/L(例えば、0.2~5モル/L)、好ましくは0.2~3モル/L、さらに好ましくは0.3~1.5モル/L程度である。水溶液中の過マンガン酸塩の濃度、多価カルボン酸又はその塩の濃度が0.2モル/L未満であると、生成する二酸化マンガンの比表面積が減少し、活性が低下する場合がある。

【0019】本発明の特色は、過マンガン酸塩に対して比較的多くの多価カルボン酸を使用し、ニトリル水和反応における触媒活性および選択率の高いニトリル水和用二酸化マンガン触媒を生成させる点にある。すなわち、多価カルボン酸の使用量は、過マンガン酸塩1モルに対して0.5モル以上(例えば、0.5~10モル)、好ましくは0.6~5モル(例えば、0.6~4モル)、さらに好ましくは0.8~3モル(例えば、0.8~1.5モル)程度であり、0.5~5モル程度である場合が多い。過マンガン酸塩1モルに対する多価カルボン酸の使用量が0.5モル未満であると、還元反応が円滑に進行しないためか、二酸化マンガンの収率および触媒活性が大きく低下する。なお、多価カルボン酸の使用量が過剰である場合、還元反応が過度に進行し、2価の酸化マンガンが生成し活性が低下する場合がある。

【0020】過マンガン酸塩の還元処理において、前記多価カルボン酸又はその塩と共に2価のマンガン塩を併用してもよい。2価のマンガン塩を併用することにより、多価カルボン酸の使用量を低減できる。前記2価のマンガン塩には、例えば、硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン、リン酸マンガン、炭酸マンガンなどの無機酸塩；酢酸マンガン、シアン酸マンガン、チオシアン酸マンガン、スルホン酸マンガンなどの有機酸塩が含まれる。これら2価のマンガン塩は水和物であってもよい。2価のマンガン塩は一種又は二種以上混合して使用できる。好ましい2価のマンガン塩には、硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガンなどの無機酸塩及びこれらの水和物が含まれる。2価のマンガン塩の使用量は、過マンガン酸塩の還元反応が損なわれない範囲で選択でき、例えば、過マンガン酸塩1モルに対して0.01~10モル、好ましくは0.05~5モル程度である。

【0021】過マンガン酸塩の還元処理は、通常、液相系で行われる。溶媒としては、通常、水性媒体、特に水が用いられる。過マンガン酸塩と多価カルボン酸又はその誘導体との反応(還元処理)は、酸性~塩基性の広い範囲で行なうことができるが、塩基性領域で二酸化マンガンを生成させると、触媒活性が低下し易い。そのた

め、前記還元処理は、酸性～中性領域（例えばpH8以下）、特にpH4以下の酸性領域（例えばpH2以下の強酸性領域）で行なうのが好ましい。酸性条件下で還元処理する場合、通常、酸（例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸などの無機酸；酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸）を用い、酸性領域に液性を調整される。好ましい酸には、無機酸（鉱酸）、特に硫酸などが含まれる。

【0022】過マンガン酸塩と多価カルボン酸又はその誘導体との反応（還元処理）は、反応効率、生成する二酸化マンガンの活性を損なわない温度範囲で行なうことができ、例えば、処理温度5～80℃、好ましくは15～75℃（例えば、20～70℃）程度で行なうことができる。反応温度が5℃未満では反応性の低下にともなって還元処理に長時間を要し、80℃を越えると、還元反応の過度の進行によるためか、2価の酸化マンガンが副生したり、表面積が減少して二酸化マンガンの触媒活性が低下しやすい。反応時間は、例えば、5分～20時間程度の範囲から適当に選択できる。

【0023】反応終了後、触媒を安定化させるため、熟成するのが好ましい。この熟成は、反応温度よりも若干高い温度で、数分～数時間行うことができる。熟成は、例えば、10～150℃（好ましくは50～120℃）程度の温度で10分～12時間程度行うことができる。生成した二酸化マンガン触媒は、濾過などの方法により反応混合液から分離したり、水洗、乾燥して精製して、ニトリル水和反応に使用してもよい。

【0024】このようにして得られた二酸化マンガン触媒は、ニトリルの水和により対応するカルボン酸アミドを製造するためのニトリル水和用触媒として好適である。本発明のカルボン酸アミドの製造方法において、反応成分として用いるニトリルは特に制限されず、広い範囲の化合物から選択できる。代表的なニトリルは、式RCN又はRCOCNで表わすことができる（式中、Rは脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を示し、これらの基はさらに置換基を有していてもよい）。ニトリルにはポリニトリル類も含まれる。すなわち、前記脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基は一価の基に限らず、二価以上の多価基であってもよい。

【0025】前記脂肪族炭化水素基には、飽和炭化水素基及び不飽和炭化水素基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシルなどの炭素数1～12（好ましくは1～6）程度のアルキル基；ビニル、アリル、1-プロペニル、イソプロペニル、2-ブテニルなどの炭素数2～12程度のアルケニル基；エチニル、2-プロピニルなどの炭素数2～12程度のアルキニル基；及び炭素数2～12程度のア

ルキレン基などが含まれる。

【0026】脂環式炭化水素基には、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどの炭素数3～10程度のシクロアルキル基やこれらに対応するシクロアルキレン基などが含まれ、芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチルなどの炭素数6～14程度のアリール基やこれらに対応するアリーレン基などが例示できる。

【0027】複素環基としては、例えば、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1つの原子をヘテロ原子として含む複素環基が含まれる。複素環基は、芳香族性複素環基、非芳香族性複素環基、縮合複素環基のいずれであってもよい。複素環基としては、例えば、フリル、チエニル、ピロリル、ピロリジニル、ビリジニル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピベリジノ、モルホリノ、モルホリニル、キノリル基などが例示できる。

【0028】前記Rで示されるこれらの基は、その種類に応じて、さらに、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、カルボキシル基、エステル基、アシル基、アミノ基、モノまたはジ置換アミノ基、ニトロ基などの置換基を有していてもよい。置換基の個数は、例えば、1～4程度である。

【0029】脂肪族ニトリルには、例えば、炭素数2～6の飽和又は不飽和ニトリル（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリルなどの飽和モノニトリル類；マロニトリル、アジポニトリルなどの飽和ジニトリル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化アリル、クロトンニトリルなどの不飽和ニトリル類）などが含まれる。脂肪族ニトリルには、ヒルボニトリルなどのRCOCN（Rは前記に同じ）で表わされる化合物も含まれる。

【0030】脂環式ニトリルには、例えば、炭素数4～10のニトリル（シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリルなど）などが含まれる。芳香族ニトリルには、例えば、ベンゾニトリル、o-、m-及びp-クロロベンゾニトリル、o-、m-及びp-フルオロベンゾニトリル、o-、m-及びp-ニトロベンゾニトリル、o-、m-及びp-トルベンゾニトリル、2、4-ジクロロベンゾニトリル、アニソニトリル、α-ナフトニトリル、β-ナフトニトリルなどの芳香族モノニトリル；フタロニトリル、イソフタロニトリル、テレフタロニトリルなどの芳香族ジニトリルなどが含まれる。芳香族ニトリルには、例えば、フェニルアセトニトリル、p-ヒドロキシフェニルアセトニトリル、p-メトキシフェニルアセトニトリルなどのアラルキル基を有するニトリルも含まれる。

【0031】複素環式ニトリルには、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1つの原子をヘテロ原子として含む5又は6員環を含む複素環基を有するニトリル化合物、例えば、2-チオフェンカルボニトリル、2-フロニトリルなどのヘテロ原子として硫黄原子又は酸素原子を含むニトリル；2-シアノピリジン、3-シアノピリジン、4-シアノピリジン、シアノピラジン、シアノピペリジンなどのヘテロ原子として窒素原子を含むニトリル；5-シアノインドールなどの縮合複素環式ニトリルなどが含まれる。また、複素環式ニトリルには、 $\text{RCOCN}$  ( $\text{R}$ は複素環基を示す) で表わされる化合物、例えば、ニコチノニトリル、イソニコチノニトリルなども含まれる。

【0032】前記 $\text{R}$ で示される脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基が置換基を有するニトリルには、例えば、アミノニトリル化合物、シアンヒドリン化合物などが含まれる。アミノニトリル化合物としては、例えば、アミノアセトニトリル、 $\alpha$ -アミノプロピオニトリル、 $\alpha$ -アミノブチロニトリルなどの $\alpha$ -アミノニトリル；3-アミノプロピオニトリルなどの $\beta$ -アミノニトリルなどが挙げられる。

【0033】本発明の方法は、前記シアンヒドリン化合物の水和に有用である。前記シアンヒドリン化合物には、 $\alpha$ -シアンヒドリン化合物、 $\beta$ -シアンヒドリン化合物、 $\gamma$ -シアンヒドリン化合物などが含まれる。シアンヒドリン化合物の炭素数は、例えば2~18、好ましくは3~12、さらに好ましくは3~8程度である。

【0034】 $\alpha$ -シアンヒドリン化合物には、例えば、一般式(1)で表わされる化合物が含まれる。

【0035】

【化2】



〔式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、同一又は異なって、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基を示し、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。但し、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は同時に水素原子ではない〕

前記 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ で示される炭化水素基及びこの炭化水素基が有しているもよい置換基は、前記 $\text{R}$ の項で説明した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらの置換基と同じである。好ましい $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ には、例えば、前記 $\text{R}$ の項で述べた炭素数1~12

(好ましくは1~6)程度のアルキル基、炭素数2~12程度のアルケニル基、炭素数2~12程度のアルキニル基、炭素数3~10程度のシクロアルキル基、炭素数6~14程度のアリール基、及びベンジル、フェネチル、1-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル基などの $\text{C}_{7-10}$ アルキル基などが含まれる。 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ が隣接する炭素原子と共に形成する環

としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル環などの炭素数3~8程度のシクロアルカン環などが挙げられる。

【0036】 $\alpha$ -シアンヒドリン化合物の代表的な例としては、例えば、ヒドロキシアセトニトリル、ラクtonニトリル、アセトンシアンヒドリン、2-ヒドロキシブタンニトリル、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタンニトリル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタンニトリル、2-ヒドロキシ-3-ブテンニトリル、2-ヒドロキシペンタンニトリル、2-ヒドロキシヘキサニトリル、2-ヒドロキシオクタンニトリルなどの脂肪族 $\alpha$ -シアンヒドリン；2-ヒドロキシシクロヘキサニトリル、シクロペンタノンシアンヒドリン、シクロヘキサノンシアンヒドリンなどの脂環式 $\alpha$ -シアンヒドリン；マンデロニトリル、2-ヒドロキシ-3-フェニルブタンニトリルなどの芳香族 $\alpha$ -シアンヒドリンなどが挙げられる。

【0037】前記 $\beta$ -シアンヒドリン化合物としては、例えば、3-ヒドロキシプロパンニトリル、3-ヒドロキシブタンニトリル、3-ヒドロキシヘキサニトリル、2-ヒドロキシシクロヘキサニトリル、3-ヒドロキシ-3-フェニルプロパンニトリルなどが例示できる。 $\gamma$ -シアンヒドリン化合物としては、例えば、4-ヒドロキシブタンニトリル、4-ヒドロキシヘキサニトリル、3-ヒドロキシヘキサニトリル、4-ヒドロキシ-4-フェニルブタンニトリルなどが挙げられる。

【0038】好ましいニトリルには、シアンヒドリン化合物、例えば、前記式(1)で表わされる化合物などのように、ヒドロキシカルボン酸を得る上で有用な $\alpha$ -シアンヒドリン化合物などが含まれる。さらにシアンヒドリン化合物のうち好ましいニトリルには、ラクtonニトリル、アセトンシアンヒドリン、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルなどの炭素数3~8程度の脂肪族 $\alpha$ -シアンヒドリンなどが含まれる。

【0039】なお、ニトリルが $\alpha$ -シアンヒドリン化合物である場合には、 $\alpha$ -シアンヒドリン化合物からシアン化水素を脱離した対応するオキソ化合物(例えば、ラクtonニトリルに対するアセトアルデヒド；2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルに対する3-メチルチオプロパナール)を反応系に共存させると、 $\alpha$ -シアンヒドリン化合物の分解が抑制され、対応するヒドロキシカルボン酸アミドの収率が增大する。オキソ化合物の添加量は $\alpha$ -シアンヒドリン化合物に対して、例えば、0.1~50モル%程度、好ましくは0.5~30モル%程度、さらに好ましくは1~10モル%程度である。

【0040】ニトリルの水和反応は、例えば、ニトリル1モルに対して水0.5~200モル程度を用いて行う



ことができるが、水過剰系で行うのが好ましい。水和反応における水の使用量は、例えば、ニトリル1モルに対して1.1~100モル程度である。なお、ニトリルの溶解性および反応効率を高めるため、水和反応は、反応に悪影響を及ぼさない範囲で、系内に有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの水溶性有機溶媒など）を添加して行うこともできる。

【0041】前記二酸化マンガン触媒の形状は特に限定されず、粉末状、顆粒状などであってもよく、成型して用いてもよい。成型した触媒は、固定床流通反応用触媒などとして使用できる。反応温度は、例えば、20~150℃、好ましくは30~100℃程度である。反応温度が20℃未満では反応時間が長くなりやすい。反応温度が150℃を越えると脱シアン化水素反応などの副反応が起こりやすい。反応時間は、例えば5分~20時間程度の範囲から選択できる。水和反応の反応形式は、固定床式、流動床式などのいずれであってもよい。また、反応は、回分式、流通式のいずれの方式で行うこともできる。反応で生成したカルボン酸アミドは、必要に応じて、慣用の精製方法、例えば、抽出、蒸留、再結晶、濃縮、クロマトグラフィーなどの方法により精製することができる。

【0042】本発明のカルボン酸アミドの製造方法では、再現性に優れ、高い触媒活性及び反応選択性を有するニトリル水和用二酸化マンガン触媒を用いるので、目的とするカルボン酸アミドを、工業的規模で生産効率よく安定に製造できる。本発明により得られたカルボン酸アミドは、慣用の方法、例えば加水分解反応、エステル化反応、アミド-エステル交換反応などにより、対応するカルボン酸又はカルボン酸エステルに容易に変換できる。例えば、シアンヒドリン化合物から得られるヒドロキシカルボン酸アミドは、加水分解により、対応するヒドロキシカルボン酸に誘導できると共に、アミド-エステル交換反応により対応するヒドロキシカルボン酸エステルに導くことができる。また、ヒドロキシカルボン酸エステルは、前記ヒドロキシカルボン酸のエステル化によっても製造できる。さらに、ヒドロキシカルボン酸エステルの脱水反応により、不飽和カルボン酸エステルを得ることができる。従って、本発明のカルボン酸アミドの製造方法は、カルボン酸及びカルボン酸エステル類、特に、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸エステル及び不飽和カルボン酸エステルなどを製造する上で極めて有用である。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明の方法では、過マンガン酸塩に対して比較的多くの多価カルボン酸を用いて還元するので、ニトリル水和反応に対して高い触媒活性を有する二酸化マンガン触媒を再現性よく製造できる。ニトリル水和用二酸化マンガン触媒は、ニトリル水和反応に対して

高い触媒活性を有するだけでなく、高い選択率でカルボン酸アミドを製造する上で有用である。本発明のカルボン酸アミドの製造方法では、前記二酸化マンガン触媒を用いるので、ニトリルから対応するカルボン酸アミドを高い収率及び選択率で製造できる。特に、硫酸触媒を用いることなく、ニトリルの水和によりカルボン酸アミドを製造できる。

#### 【0044】

【実施例】以下に、実施例および比較例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 実施例1

##### 触媒調製

過マンガン酸カリウム0.0625モルを水110mlに溶解した過マンガン酸カリウム水溶液（濃度0.57モル/L）に、濃硫酸0.06モルを徐々に加えた後、30℃に加熱した。この溶液に、シュウ酸0.125モルを水130mlに溶解したシュウ酸水溶液（濃度0.96モル/L）を、攪拌下、反応温度を30~35℃に調整しながら添加した。添加終了後、加熱し、攪拌下、90℃で3時間で熟成した。得られたスラリーを濾過し、濾液を純水で硫酸根が検出されなくなるまで洗浄し、110℃で乾燥し、粉碎することにより、黒色の二酸化マンガン触媒（A）を得た。また、再現性を確認するため、上記と同様の操作を3回を行い、二酸化マンガン触媒（B）、（C）および（D）を調製した。

#### 【0045】水和反応

得られた二酸化マンガン触媒（A）0.1gを、攪拌機を備えた内容積50mlのガラス反応器に入れ、ラクトニトリル（LCN）水溶液29g（モル比：水/LCN=64）を加え、70℃で1.5時間反応させた。そして、反応液中のLCN及びラクトアミドを高速液体クロマトグラフィーにより定量したところ、LCNの転化率87.0%、ラクトアミドの収率86.8%、ラクトアミドの選択率99.8%であった。また、二酸化マンガン触媒（B）、（C）および（D）について、上記と同様にして水和反応を行ったところ、ラクトアミドの収率は、それぞれ86.1%、86.7%及び86.7%であり、高い触媒活性を有する二酸化マンガン触媒を再現性よく得ることができた。

#### 【0046】比較例1

##### 触媒調製

過マンガン酸カリウム0.0625モルを水110mlに溶解した過マンガン酸カリウム水溶液（濃度0.57モル/L）を50℃に加熱した。この水溶液に、硫酸マンガン0.047モルと水酸化カリウム0.088モルを溶解した50℃の水溶液50mlを攪拌下で添加した後、90℃で3時間攪拌して熟成した。得られたスラリーを濾過し、濾液を純水で硫酸根が検出されなくなるまで洗浄し、110℃で乾燥し、粉碎することにより、黒

色の二酸化マンガ触媒(E)を得た。また、以上と同様の操作を3回繰り返して、二酸化マンガ触媒(F)、(G)および(H)を調製した。

#### 【0047】水和反応

二酸化マンガ触媒(E)、(F)、(G)および(H)のそれぞれについて実施例1と同様にしてLCNの水和反応を行ったところ、ラクタアミドの収率はそれぞれ5.3%、2.2%、4.9%、および3.3%であった。

#### 【0048】比較例2

過マンガ酸カリウム0.0625モルを水110mlに溶解した過マンガ酸カリウム水溶液(濃度0.57モル/L)を50℃に加熱した。この水溶液に、硫酸ヒドラジン0.125モルと水250mlとの水溶液を攪拌下で添加した後、90℃で3時間攪拌して熟成した。得られたスラリーを濾過し、濾液を純水で硫酸根が検出されなくなるまで洗浄し、110℃で乾燥し、粉碎することにより、黒色の二酸化マンガ触媒を得た。そして、得られた二酸化マンガ触媒を用い、実施例1と同様にしてLCNの水和反応を行ったところ、ラクタアミドの収率は63%であった。

#### 【0049】実施例2

シュウ酸0.125モルを水250mlに溶解したシュウ酸水溶液(濃度0.5モル/L)を用いる以外、実施例1と同様にして二酸化マンガ触媒を調製した。そして、実施例1と同様にしてLCNの水和反応を行ったところ、ラクタアミドの収率は82.3%であった。

#### 【0050】実施例3

実施例1で調製した二酸化マンガ触媒(A)1.0gを、攪拌機を備えた内容積50mlのガラス反応器に入れ、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリル(2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチロニトリル)水溶液30g(モル比:水/2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリル=64)を加え、70℃で1.5時間攪拌反応させた。そして、反応液中の2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリル及び2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンアミド(2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチルアミド)を高速液体クロマトグラフィーで定量したところ、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルの転化率は100%、2-ヒドロキシ-4-

メチルチオブタンアミドの収率は99.1%、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンアミドの選択率は99.1%であった。

#### 【0051】比較例3

二酸化マンガ触媒に代えて電解マンガ(東洋ソーダ(株)製;銘柄:FM)1gを用いる以外、実施例3と同様にして2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルの水和反応を行ったところ、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンアミドの収率は64%であった。

#### 10 【0052】比較例4

過マンガ酸カリウム0.0625モルを水110mlに溶解した過マンガ酸カリウム水溶液(濃度0.57モル/L)に、濃硫酸0.06モルを徐々に加えた後、50℃に加熱した。この溶液に、シュウ酸0.025モルを水250mlに溶解したシュウ酸水溶液(濃度0.1モル/L)を、攪拌下、反応温度を50~52℃に調整しながら添加した。添加終了後、加熱し、攪拌下、90℃で3時間で熟成した。得られたスラリーを濾過し、濾液を純水で硫酸根が検出されなくなるまで洗浄し、110℃で乾燥し、粉碎することにより、黒色の二酸化マンガ触媒を得た。そして、得られた二酸化マンガ触媒を、実施例1と同様にしてLCNの水和反応を行ったところ、ラクタアミドの収率は39.8%であった。

#### 【0053】比較例5

過マンガ酸カリウム0.25モルを水360mlに溶解した過マンガ酸カリウム水溶液(濃度0.69モル/L)に、濃硫酸0.2モルを徐々に加えた後、90℃に加熱した。この溶液に、シュウ酸0.065モルを水50mlに溶解したシュウ酸水溶液(濃度1.3モル/L)を、攪拌下、反応温度を90~92℃に調整しながら添加した。添加終了後、加熱し、攪拌下、90℃で3時間で熟成した。得られたスラリーを濾過し、濾液を純水で硫酸根が検出されなくなるまで洗浄し、110℃で乾燥し、粉碎することにより、黒色の二酸化マンガ触媒を得た。そして、得られた二酸化マンガ触媒を、実施例3と同様にして2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルの水和反応を行ったところ、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンアミドの収率は53.4%であった。